

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-347622

(P2001-347622A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	3 E 0 8 6
27/28	1 0 2	27/28	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/02		B 6 5 D 65/02	E 4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S
67/00		67/00	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-172976(P2000-172976)

(22) 出願日 平成12年6月9日(2000. 6. 9)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層密着性耐熱ラップフィルム

(57) 【要約】

【課題】 多層状の、特定の脂肪族ポリエステル系樹脂を主成分とした組成物 (C) からなる層を有する、バリア性にも優れた家庭用ラップフィルムであって、各種容器 (磁器製およびプラスチック製を含む。) 包装用、容器無しのラッピング包装用、特に加熱使用時の用途に好適な、密着性多層耐熱ラップフィルムを提供すること。

【解決手段】 結晶融点が110～250℃の脂肪族ポリエステル系樹脂 (A) を主体とする樹脂100重量部に対し、液状添加剤 (B) を3～25重量部含む樹脂組成物 (C) からなる層を表層に、結晶融点が120～220℃のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を主体とする樹脂 (D) からなる層を内層として有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15～180 kg/mm²で、耐熱性が120℃以上で、密着性 (同仕事量) が5～50 g・cm/25 cm²である多層密着性耐熱ラップフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融点が110～250℃の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする樹脂100重量部に対し、液状添加剤(B)を3～25重量部含む樹脂組成物(C)からなる層を表層に、結晶融点が120～220℃のエチレンービニルアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)からなる層を内層として有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15～180kg/mm²で、耐熱性が120℃以上で、密着性(同仕事量)が5～50g・cm/25cm²であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項2】 多層フィルムの100℃における加熱収縮率X%と、加熱収縮応力Yg/mm²、及びその両者の関係が、下記の関係式(1)～(3)の範囲内にある事を特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

$$Y \leq (1500 - 20X) / 3 \quad (1)$$

$$0 \leq X \leq 45 \quad (2)$$

$$0 \leq Y \leq 500 \quad (3)$$

【請求項3】 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする樹脂が、該脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を50～99重量%と、該脂肪族ポリエステル系樹脂以外の熱可塑性樹脂を1～50重量%を含む樹脂組成物である事を特徴とする請求項1又は2に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項4】 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸および3-ヒドロキシヘキサン酸より選ばれる単量体由来する構成単位を50モル%以上含む重合体であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項5】 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、共重合する他の異なる単量体として、L乳酸、D乳酸、Lラクチド、Dラクチド、該乳酸のDLラクチド、該乳酸のメソラクチド、グリコール酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸から選ばれる少なくとも1種であり、かつ該単量体由来する構成単位を合計で50モル%未満含む共重合体である事を特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項6】 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の結晶化度が、10～80%である事を特徴とする請求項1、4又は5に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項7】 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、乳酸系脂肪族ポリエステル系樹脂である事を特徴とする請求項1、4、5又は6に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項8】 液状添加剤(B)が、その主体とする成

分の50℃の粘度が5センチポイズ以上で、かつ100℃で1000センチポイズ以下の液体であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項9】 液状添加剤(B)が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、これらの多価アルコール及びこれらの縮重合体；これらから選ばれる少なくとも一種のアルコール成分と、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の酸成分とのエステル；天然脂肪酸エステル；脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/または脂肪族脂肪酸とのエステル及びこれらエステル類の変性物；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びそのエステル；脂肪族ポリエステルのオリゴマー、環状2量体及び単量体；ミネラルオイル；流動パラフィン並びに飽和炭化水素化合物よりなる低重合体からなる群から選ばれる、少なくとも1種の可塑剤であることを特徴とする請求項1又は8に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項10】 エチレンービニルアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)が、エチレンービニルアルコール系共重合体を50～99重量%と、他に該エチレンービニルアルコール系樹脂以外の熱可塑性樹脂を1～50重量%含む樹脂組成物である事を特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項11】 エチレンービニルアルコール系樹脂以外の熱可塑性樹脂が、脂肪族ポリエステル系樹脂、カプロラクトン系樹脂、ポリエチレンオキサライド系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンー脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレンー脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、及びこれらのエステル及びカルボン酸部分の少なくとも一部をアイオノマー化したアイオノマー樹脂並びに脂肪族ポリケトン少なくとも一部水添した樹脂から選ばれる少なくとも1種である事を特徴とする請求項10に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項12】 樹脂組成物(C)からなる層の全層に対する合計厚み比率が5～95%であり、樹脂(D)からなる層の全層に対する合計厚み比率が95%～5%である事を特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項13】 多層フィルムが、樹脂組成物(C)からなる層を表層に、樹脂(D)からなる層を内層に有し、更に回収層(R)を有する、少なくとも3層から構成されている事を特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、包装用、特に家庭用ラップフィルムとして好適に使用される、密着耐熱性ラップフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での食品の保存用や、電子レンジでの加熱用に、容器に盛った食品をオーバーラップするのに使用される。このため、家庭用ラップフィルムには、透明性は、勿論のこと、包装・保存・加熱時に、適度の弾性率、加熱中も熔融穿孔、大きな変形、容器への融着、それ自身の変質等の無い安定性、及びラップ同士、容器に対する低温から高温域までの適度な密着性等が要求されている。

【0003】現在市販されている家庭用ラップフィルムとしては、最も使い勝手の良い、延伸したポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体としたフィルムと、その他にラップ適性においては大幅に劣る、押し出しキャストした、ポリエチレン系樹脂、可塑性ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂等を主成分としたフィルムよりなるもの等がある。しかしながら、あらゆる面でより安全性が高いと思われる脂肪族ポリエステル系樹脂からなるものは無く、使い勝手も良く、且つ環境・衛生的にもより優れた、塩化ビニリデン系樹脂からなるラップフィルムを越えるレベルのものは未だかつて見られていない。

【0004】家庭用ラップフィルム用ではないが、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂からなる延伸フィルムが、特開平6-23836号公報等に記載されている。該公報に記載のフィルムは、その引張弾性率において220kg/mm²を超え、あまりにその値が高すぎ、ラップ同士の密着性も、本発明に後述するラップ適性も無く、家庭用ラップフィルムとして全く適さないものである。また、特開平9-272794号公報には、従来一般包装用ポリエチレン袋用途に向けた単なる柔軟性付与のために、ポリ乳酸系樹脂に、軟化点が低く且つ結晶化点が室温以下の、柔軟な他種の脂肪族ポリエステル樹脂を、多量(25~80重量%)に混合して、柔軟性を付与すると共に両樹脂の分子間の相互作用により結晶化を制御して、透明性を付与する旨の記述がある。これも本発明の耐熱性と密着性の両立、加えてバリアー性等の特性をも満足するものではなく、本発明のラップ用途と異なる分野のものである。

【0005】また、特開平7-257660号公報には、ポリ乳酸系樹脂利用による野菜、花卉、果実等の輸送、貯蔵等に使用する、水蒸気透過度が50~300g/m²・24hrの、従来の2軸延伸ポリスチレンフィルム(通称OPSフィルムでの包装)分野の鮮度保持用途の、厚み10~500μmのフィルムの開示等がある。これらは、本発明の密着性、バリアー性等の特性も期待出来難く、又用途も異なり、本発明の特定のラップには都合良く使え難いものである。

【0006】また、特開平10-60136号には、特定のポリグリコール酸の延伸フィルムの記述があり、実

施例には、高いバリアー特性と、高い引っ張り弾性率、等の記述がされているが、上述の場合と同様に、どの実施例のフィルムも、ラップとして最適な技術付与の工夫がなされていない。特に密着性等は全く無く、更にラップとしての弾性率の範囲も本発明の範囲と異なり、本発明の特徴である、優れたラップ特性を発現する多層化の記載も示唆もない。

【0007】そこで本発明者は、これらの問題を解決する為に、特開2000-37837号公報に記載の、脂肪族ポリエステル系樹脂から構成される多層のラップフィルムの提案をなしたが、該広報に記載のラップフィルムは、脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とした層構成からなる多層フィルムが主体であり、密着性及び耐熱性と同時にバリアー性を付与するものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、多層状の、特定の脂肪族ポリエステル系樹脂を主成分とした樹脂組成物(C)からなる層を有する家庭用ラップフィルムであって、各種容器(磁器製およびプラスチック製を含む。)包装用、容器無しのラッピング包装用、特に加熱使用時の用途に好適な、耐熱性、バリアー性及び密着性に優れた多層密着性耐熱ラップフィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意研究した結果、特定の脂肪族ポリエステル系樹脂を主成分とした樹脂層からなる層を表層に、エチレン-ビニルアルコール系共重合体を主成分とする樹脂層を内層に用いることで、加熱使用時の用途に好適な、密着性、耐熱性に優れるばかりでなくバリアー性にも優れるラップフィルムを提供することができることを見だし、本発明に至った。即ち、本発明は、

[1] 結晶融点が110~250℃の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする樹脂100重量部に対し、液状添加剤(B)を3~25重量部含む樹脂組成物(C)からなる層を表層に、結晶融点が120~220℃のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)からなる層を内層として有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15~180kg/mm²で、耐熱性が120℃以上で、密着性(同仕事量)が5~50g・cm/25cm²であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルム、[2] 多層フィルムの100℃における加熱収縮率X%と、加熱収縮応力Yg/mm²、及びその両者の関係が、下記の関係式(1)~(3)の範囲内にある事の特徴とする

[1]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、

$$Y \leq (1500 - 20X) / 3 \quad (1)$$

$$0 \leq X \leq 45 \quad (2)$$

$$0 \leq Y \leq 500 \quad (3)$$

[3] 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする

樹脂が、該脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を50~99重量%と、該脂肪族ポリエステル系樹脂以外の熱可塑性樹脂を1~50重量%を含む樹脂組成物である事を特徴とする[1]又は[2]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[4] 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸および3-ヒドロキシヘキサン酸より選ばれる単量体由来する構成単位を50モル%以上含む重合体であることを特徴とする[1]、[2]又は[3]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、

【0010】[5] 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、共重合する他の異なる単量体として、L乳酸、D乳酸、Lラクチド、Dラクチド、該乳酸のDLラクチド、該乳酸のメソラクチド、グリコール酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸から選ばれる少なくとも1種であり、かつ該単量体由来する構成単位を合計で50モル%未満含む共重合体であることを特徴とする[1]、[2]、

[3]又は[4]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[6] 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の結晶化度が、10~80%であることを特徴とする[1]、

[4]又は[5]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[7] 脂肪族ポリエステル系樹脂(A)が、乳酸系脂肪族ポリエステル系樹脂であることを特徴とする

[1]、[4]、[5]又は[6]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、

【0011】[8] 液状添加剤(B)が、その主体とする成分の50℃の粘度が5センチポイズ以上で、かつ100℃で1000センチポイズ以下の液体であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上であることを特徴とする[1]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[9] 液状添加剤(B)が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、これらの多価アルコール及びこれらの縮重合物；これらから選ばれる少なくとも一種のアルコール成分と、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の酸成分とのエステル；天然脂肪酸エステル；脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/または脂肪族脂肪酸とのエステル及びこれらエステル類の変性物；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びそのエステル；脂肪族ポリエステルのオリゴマー、環状2量体及び単量体；ミネラルオイル；流動パラフィン並びに飽和炭化水素化合物よりなる低重合物からなる群から選ばれる、少なくとも1種の可塑剤であることを特徴とする[1]又は[8]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[10] エチレン-ビニルアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)が、エチレン-ビニルアルコール系共重

合体を50~99重量%と、他に該エチレン-ビニルアルコール系樹脂以外の熱可塑性樹脂を1~50重量%含む樹脂組成物であることを特徴とする[1]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、

【0012】[11] エチレン-ビニルアルコール系樹脂以外の熱可塑性樹脂が、脂肪族ポリエステル系樹脂、カプロラクトン系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、及びこれらのエステル及びカルボン酸部分の少なくとも一部をアイオノマー化したアイオノマー樹脂並びに脂肪族ポリケトン少なくとも一部水添した樹脂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする[10]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、

[12] 樹脂組成物(C)からなる層の全層に対する合計厚み比率が5~95%であり、樹脂(D)からなる層の全層に対する合計厚み比率が95%~5%であることを特徴とする[1]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、[13] 多層フィルムが、樹脂組成物(C)からなる層を表層に、樹脂(D)からなる層を内層に有し、更に回収層(R)を有する、少なくとも3層から構成されていることを特徴とする[1]に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム、である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸(アルキル基の炭素数が1~5のもの)、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸等の単量体から選ばれる1種の脂肪族ヒドロキシカルボン酸類の直接重合又は環状(二量)体の開環重合したもの、これらのエステル化した物の重縮合したもの、又は他の異なる単量体等と共重合したものである。また、光学異性体の存在するものはそのD体、L体、各ラクチド、DLラクチド、メソラクチド等との共重合をも含むものとする。

【0014】これらの内、好ましい脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は、乳酸系ポリエステル系樹脂、グリコール酸系ポリエステル系樹脂、2(α)-ヒドロキシイソ酪酸系ポリエステル系樹脂、3-ヒドロキシ酪酸系ポリエステル系樹脂等であり、より好ましくは乳酸系ポリエステル系樹脂である。これ等の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の重量平均分子量は、10000~150000、好ましくは20000~100000、より好ましくは30000~70000、更に好ましくは40000~50000である。この理由は、下限が加工時の適性粘度、フィルム強度等で制限があり、上限は押出し加工性(熱分解、押し出し時の系内圧上昇等)から制限がある。

【0015】本発明において、共重合とはそれぞれの単量体又は重合ユニットが、ランダム状、テーパー状、プロ

ック状、多官能点を中心にスター状に共重合したものであり、さらにこれらの構造部分を組み合わせた自由な混合構造をも含むものとする。これら共重合する場合の共重合比率は、用いる単量体、上記の共重合の仕方によっても多少異なるが、本発明のラップフィルムとしての性能を維持する為には、一般に共重合する少量成分の合計量で表して、50モル%未満であり、好ましくは1.5~40モル%、より好ましくは2~30モル%、更に好ましくは、2.5~25モル%である。共重合すると、フィルムに柔軟性としなやかさを与えることができ、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする樹脂に添加する液状添加剤(B)との適度ななじみも与え易くなる。さらに高融点、高結晶化度を有するタイプの樹脂では、安定な押し出し加工性、延伸加工性等を与えるために該共重合による変性はより都合が良い。

【0016】共重合する為に、少なくとも1種選ばれる他の異なる単量体となる脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、グリコール酸、乳酸、2(α)-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸(アルキル基の炭素数が1~5のもの)、3-ヒドロキシ酪酸、3(β)-ヒドロキシ吉草酸、3(β)-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸等が挙げられる。但しこれらに、オリゴマー、環状二量体・光学異性体(例えば乳酸では、D体、L体、DLラクチド、メソラクチド)が存在すればこれらも含める。またこれらのエステル類を原料として使用し縮重合し、共重合しても良い。共重合する為に、少なくとも1種選ばれる他の異なる共重合する単量体となるラクトン類としては、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。また、これらのオリゴマーも含むものとする。

【0017】その他に、脂肪族ポリエステル系樹脂

(A)が、酸とアルコールで重合するタイプの脂肪族ポリエステルの場合、その単量体として用いられるアルコール成分、もしくは共重合する為に、少なくとも1種選ばれる他の異なる共重合する単量体として用いられるアルコール成分、すなわち(共)重合する脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、その他のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロ

ピレングリコール、テトラプロピレングリコール、カーボネート結合を有するジオール類などが挙げられる。また、場合によっては、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等の付加物も使用することが可能である。

【0018】また、同様に酸とアルコールで重合するタイプの脂肪族ポリエステルの酸成分、つまり(共)重合する脂肪族多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸等が挙げられる。また、場合によってはこれらのエステル誘導体、酸無水物等を使用することが可能である。これらを2種以上組み合わせ使用してもよい。また、これらのオリゴマーを使用してもよい。

【0019】これらの共重合する為に少なくとも1種選ばれる他の異なる単量体の中でも、乳酸の異性体、Lラクチド、Dラクチド、DLラクチド、メソラクチド、及びグリコール酸、グリコライド、3-ヒドロキシ吉草酸、 ϵ -カプロラクトン、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸(アルキル基の炭素数が1~5のもの)、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサ酸等が好ましく用いられ、これらの単量体由来する構成単位を50モル%未満含有することが好ましく、より好ましくは1.5~40モル%、さらに好ましくは2~30モル%、特に好ましくは、2.5~25モル%である。

【0020】これらに限定されるものではないが、本発明に用いられる脂肪族ポリエステル系樹脂(A)の好ましい具体例を挙げれば、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸(アルキル基とは炭素数1~5程度のもの)、3-ヒドロキシ酪酸等を主原料にして単独(環状二量体を含む)重合したもの、又はこれに他の異なる単量体として乳酸系では、L乳酸、D乳酸、Lラクチド、Dラクチド、DLラクチド、メソラクチド等を共重合したもの、又その他の種類では、グリコール酸、3-ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸、 ϵ -カプロラクトン等と共重合したものである。

【0021】また、乳酸系樹脂のごとく構造上異性体の存在する単量体の場合で、D体(D体を90モル%以上含む)の重合体と、L体(L体を90モル%以上含む)重合体とをそれぞれの混合比(該D、L順に記して)7/3~3/7の範囲で混合して、共晶(ステレオコンプレックス)を形成させた樹脂は、それぞれの単独重合体よりも、はるかに高温の結晶融点を発現するので、これらを単独又は、自由な比率で混合して使用しても良い。

【0022】またバイオ技術による生物由来の各種脂肪

族ポリエステル系樹脂（含共重合、混合樹脂）を利用してもよい。更に本発明において、加工時の耐熱安定性、押出し安定性、加水分解防止、エステル交換反応防止、可塑剤・混用他樹脂等との分子量低下反応、分子内外での架橋反応によるゲル化防止等の悪影響を防ぐ為にも、該樹脂の分子末端の処理（特に末端カルボン酸基のエステル化、アルコール化、エーテル化、その他のキャッピング処理等での不活性化）を図ることが好ましい。また、これらに対する安定剤（上記の反応防止、酸化反応防止等）の添加は自由に行うことができる。

【0023】又、更に樹脂が吸水しやすい等の理由で、加熱混練時（押出し加工時）に加水分解し、分子量が大幅に低下し、加工性、フィルム特性等が悪くなり過ぎる場合の対策として、①加水分解しにくい構造（炭化水素系シクロ環、比較的長い炭素結合（例えばC2以上）、3級炭素、4級炭素等の位置障害）を有する単量体、又は同ブロックを適時、所定量、分子の適当な位置に導入する、②これらに拮抗してある程度分子量が上がる多官能の反応ポイントを有する少量の添加剤を加えることが好ましい場合がある。

【0024】脂肪族ポリエステル系樹脂（A）を主体とする樹脂に液状添加剤（B）を含む樹脂組成物（C）からなる層は、表層ばかりでなく追加して内部層（以後、中間層と言う。）にも用いることができる。該中間層に用いる該脂肪族ポリエステル系樹脂（A）は、上記の各種の単量体、又は必要により上記のこれら単量体を組み合わせ、（共）重合して得られる脂肪族ポリエステル樹脂を自由に選択すれば良い。

【0025】また、本発明では、全体的に、表層と、樹脂（D）から成る内層は勿論、樹脂組成物（C）からなる追加の中間層を、有効に多層状に重ねることにより本発明の効果を発揮する事が出来る。。より好ましい形態は具体的に説明すると、表層用樹脂が主として密着性、透明性、ある程度（少なくとも100℃で融着・熔融しない。）の耐熱性、加工性、フレキシブル性（被包装物に対するフィット性）等を担い、ある程度耐熱性の低い処方とし、これは共重合比率の比較的高く且つ比較的低融点、又は同低結晶化度の樹脂、ないしは添加剤（B）の添加量の多い樹脂組成物、他に他種の上記の目的に合う変性用混合樹脂の併用等の工夫が適する。

【0026】また、好ましい場合に追加する該樹脂（C）からなる中間層用樹脂（新しい樹脂組成を使用するが、それに後述の回収組成を混合する、又は後述のごとく、回収組成と合致したものでも良く）は、フィルム全体として、前述の表面層への添加剤を表層だけで不足する場合は補給し、更には表層と添加剤の異なる成分を添加し、これを徐々にブリードアウトさせ、表層樹脂と相性の悪い添加剤の場合でも、該層で異なる樹脂を使う事で利用でき、相乗結果として後述の有効な密着性を発揮する元となる場合がある。又フィルム弾性率（フィル

ム腰）等を補助し、取り扱い性（含包装性）、フィルム加工性（例えば、押し出し、延伸時の表面荒れ、ダイ付着物を低減、ドロウダウン性、延伸性、熱処理時の表面荒れ）等を改良、向上させる、特に樹脂組成が表面特性（例えば、表面荒れによる失透等）を阻害する場合でも本層では利用でき、又自由な回収組成と他種樹脂の混合物を利用出来る、又場合により表層と異種内層の接着層の役目もする、等の各機能を分担させると、更に相乗効果が発揮出来て良い。

【0027】また、該樹脂（D）からなる内層用樹脂（後述）は、フィルム全体としての耐熱性とバリエーション性を主に分担し、他にフィルム引っ張り強度、全体としてのフィルム弾性率向上（フィルム腰）等も分担し、取り扱い性（含包装性）、等を向上させる機能を分担し、これらの結果、薄肉化を可能ならしめコストを低下させる等に相乗効果を発揮せしめ都合が良い。これらに対し従来公知のフィルムでは、各特性をフルに発現させるのに限界が有る。例えば、加工性、密着性、透明性、しなやかさに起因するフィット性等を満足させる為樹脂の共重合比率をアップし、又該添加剤の効果を有効に発揮させるために多めに添加剤を添加させると、結果として、フィルムの耐熱性が大幅に、例えば20～60℃近くも低下してしまう事となり好ましく無いばかりか、更には相反する性質のバリエーション性を付与する事が困難となることがある。

【0028】本発明においては、脂肪族ポリエステル系樹脂（A）の結晶融点（ここではDSC法に準じてスキャンスピード10℃/分で測定）は、110～250℃である。また、好ましい該樹脂の結晶融点の範囲は120℃～240℃であり、更に好ましくは、130℃～235℃である。該樹脂（A）の結晶融点が該下限である110℃未満では、表層としてのみならずラップフィルム全体としての耐熱性ポテンシャルが不足してくる、又収縮性が過剰となる。また、結晶融点が該上限である250℃を超えると、分解温度が近くなり分子量低下、酸化、ゲル化等が激しくなり、押出成形性、延伸性等の加工性、フィルム強度、回収リサイクル性等が悪くなる。

【0029】また、これらの結晶融点は、樹脂または樹脂組成物において、複数のピーク値を有していても、結晶融点が上述範囲内の成分が含まれていればよい。更に原料樹脂としての脂肪族ポリエステル系樹脂（A）の結晶化度の範囲は、好ましくは10%～80%であり、より好ましくは20%～70%である。また、該樹脂（A）を加工したフィルムでの、該当層の結晶化度の範囲は、通常10%～70%程度であり、好ましくは20%～65%である。これらの下限は、結晶融点が高い樹脂を使用しても、結果としてフィルムの耐熱性が不足してくる傾向がある。上限は原料の成形加工性不足、柔軟性不足、添加剤の混和性不足、透明性不足等で制限される。但し、原料及び組成処方の特性で、加工条件（急冷等）

の影響により、フィルムに加工後、上述より更に結晶化度を低く仕上げて（但し、上述原料が結晶化するポテンシャルを有している場合に限り）、これを加熱使用（例えば調理する）時、結晶化が素早く起こり、結晶化し（フィルムが局部的にでも、メルト、穿孔しない場合）、結果として有効に耐熱性がでる場合は、使用前フィルム結晶化度の上記制限の下限値は、この限りでなく、使用時の結晶化した部分に適用すればよい。

【0030】また、フィルムの場合、表層であつても、使用する樹脂は、好ましくはその耐熱性を保持するために10～70％程度、より好ましくは15～60％程度、更に好ましくは20～50％程度の結晶化度があることが好ましい。70％を超えると添加剤の有効なブリードが出来なくなり、光学的性質（透明性、光沢等）、柔軟性等に障害や限界が出てくる傾向がある。10％未満では、耐熱性、可塑性により使用樹脂の非晶部が関与する過剰のべたつきが発現し、又フィルムの引っ張り弾性率（フィルム腰に関与）が低下する等、悪い影響がある場合があり好ましくない。また、結晶融点が110℃未満の成分が、上記に追加して他に含まれていても良い。

【0031】本発明において、表層を構成する樹脂は、主体となる上記脂肪族ポリエステル系樹脂（A）の他に、50重量％未満、好ましくは5～40重量％、より好ましくは7～30重量％の範囲内で、異なる他の公知の脂肪族ポリエステル系樹脂、又その他の熱可塑性樹脂を少なくとも一種混合して含まれていても良い。具体的には、上述樹脂（A）以外の他種脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール系共重合樹脂、 α オレフィン（エチレン、他）ースチレン共重合樹脂（含同環水添樹脂）、 α ーオレフィンー酸化炭素共重合樹脂（含同水添樹脂）、エチレンー脂環族炭化水素共重合樹脂（含同水添樹脂）、スチレンとブタジエンないしイソブレン共重合樹脂（含同水添樹脂）、ポリカプロラクトン類等が挙げられる。

【0032】本発明で使用される液状添加剤（B）は、上記脂肪族ポリエステル系樹脂（A）から成る表層に添加する他に、内部に中間層を追加する場合は、該中間層においても添加する事が好ましい。好ましい形態は、表層用樹脂に多めに添加し、ラップフィルムの密着性付与を第一とする目的に使用する。液状添加剤（B）は、他にも、静電気発生の抑制、巻きロールのブロッキング防止、引張弾性率の調整で取り扱い時のしなやかさを与えるために有用であり、これらの内でも特に、密着性（同仕事量）等を付与するために必要である。密着性が高いと言っても、接着剤のごとき密（接）着性では、加工性、包装性、保存性等を著しく悪くするので好ましくない。

【0033】本発明において、液状添加剤とは、主体とする成分の50℃での粘度（以後、後述のB型粘度計で測定した値）が少なくとも5センチポイズ以上、100℃で1000センチポイズ以下、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上の液体であり、好ましくは、100℃で500センチポイズ以下の液体が好適に使用される。液体とは、少なくとも100℃、好ましくは50℃での状態を言う、但し50℃でペースト状の物でも100℃で上記の液体状のものも含む事とする。又混合多成分のうち、1成分が50℃で固体状オリゴマーで、他成分に上記加温時溶解する場合の物も含む事とする。

【0034】液状添加剤の添加量は、該樹脂（A）を主体とする樹脂100重量部に対し、3～25重量部の範囲であり、これらの好ましい範囲は、3、5～20重量部であり、より好ましくは、4～15重量部である。該液状添加剤（B）が上記下限より少ないと、該液状添加剤（B）の、ラップフィルムの引張弾性率の調整、使いが（滑り性、ロール巻きよりの引き出し性、静電気発生制御、密着面積自己増大性、刃切れ性、等）性、密着仕事量（密着力）等を、好適な範囲にコントロールできないので好ましくない。又、延伸安定性も良くない場合が多い。又該液状添加剤（B）が、上記上限よりも多いと、該樹脂（A）が、場合により、可塑性されすぎて耐熱性が不足するばかりか、フィルム引っ張り弾性率

（フィルム腰、取り扱い性に影響）の低下、箱刃物部でのカット後の伸（展）張性が悪くなり、包装性を阻害する重複部が増加したり、これらに伴う皺部が剥離し難くなり伸ばし難く、張った状態で包装し難く成る。又加熱によりフィルムが収縮し過ぎる様になり、容器からフィルムが、はずれ抜けやすくなり、加熱むらが生じ、庫内が汚れてしまう結果となる場合がある。過剰の該液状添加剤（B）が時間の経過とともにラップフィルムの表面、ロール巻きの端部にブリードアウトし、箱を汚したり、ラップフィルムがべたついたり、食品に移行したり、密着仕事量が好ましい範囲から外れたりするので好ましくない。

【0035】これら液状添加剤（B）の具体例挙げれば、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、これらの多価アルコール及びこれらの縮重合物；これらから選ばれる少なくとも1種のアルコール成分と、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の酸成分とのエステル；天然脂肪酸エステル；脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び／または脂肪族脂肪酸とのエステル、及びこれらエステル類の変性物；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びそのエステル；脂肪族ポリエステルのオリゴマー、環状2量体及び単量体、その他にミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物より成る低重合物等である。これらの群から選ばれる少なくとも1種の可塑剤が好適に使用可能である。

【0036】例示に限定されるものではないが、さらに具体例を挙げれば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン類、及びこれらをアルコール成分の原料とし、酸成分として、脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等との、モノ、ジ、トリエステル、からポリエステルまでより選ばれる少なくとも一種のエステル、又はソルピタンと上記脂肪酸との自由なエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、及びこれらの縮重合物と上記脂肪酸との自由なエステル、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等と、炭素数10以下の低級アルコールとの自由なエステル、又は多価カルボン酸として、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等と脂肪族アルコールとの自由なエステル、又はこれらエステルの変性物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等がある。より好ましくは、該多価アルコールと脂肪酸のエステル類でエステル化度の高い物が好ましい。

【0037】更にこれら等の好ましい粘度は、これらから選ばれる少なくとも2種類の粘度差が、50℃での測定で、少なくとも3センチポイズあるものを選定し混合使用すること好ましい。より好ましくは、上記に加え、「高粘度の物/低粘度の物」の重量混合比を「0.5/1.0~9/1」の範囲で混合使用するのが良い、更に好ましくは、上記粘度差が少なくとも10センチポイズあるもの、及び「高粘度の物/低粘度の物」の重量混合比は「1/9~5/5」の範囲で混合使用するのが良い。3種以上混合する場合は、該全添加量の内わけで、少なくとも10重量%以上添加する物の内、どれかの2成分が上記を満たしていれば良い。その理由は、フィルム表面にブリードアウトする速度及び量、表面の密着性が均一化され、経時的にも平均化され、相乗的に都合良く作用するからと思われる。

【0038】また、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)を主体とする樹脂の性質に合わせ、公知のソリュビリティパラメーター(SP値と略する:ポリマーハンドブック第3版VII-517頁~:WILEY INTER SCIENCE 刊、又はPolymer Engineering and Science, February, 1974, vol. 14, No2 Page 151~154近辺等に記述)が、樹脂と液状添加剤とであまり離れていないもの、即ち、好ましくは、両者の差が2.5以内、より好ましくは2.0以内、更に好ましくは1.5以内となるような液状添加剤が用いられる。液状添加剤が2種以上の混合組成の場合は、それぞれに比例配分した合成値で表す。

【0039】このような液状添加剤が液状添加剤の50体積%以上、好ましくは60体積%以上であればよい。その理由は該値の差が大きい物を少量混合して使用する

と、例えば、表面に素早くブリードアウトして初期効果を発揮する。又は層状、ミセル状にうまく複合成分が相乗効果を発揮し表面に存在し、好ましい場合があるからである(過剰な接着性の強い密着性を防ぐ為にも効果がある場合がある。)

【0040】更に、加工時の樹脂との反応(エステル交換反応、樹脂及び添加剤の加水分解等)を防ぐ為にも、樹脂(含オリゴマー)に対する反応性が高い場合、添加剤は使用する樹脂に対して不活性化の方が良い、例えば反応可能な活性残基を少なくする、構造上の位置障害性を利用し反応し難い構造とする。可塑性性能を失わないで反応結合力の強い基をあらかじめ、キャッピング、又は分子内部に入れて、エステル分解、エステル同交換反応をし難くする。又は上記好ましくない反応を阻止する追加の他の添加剤を添加する等がよい、例えば樹脂より、更に水分と親和性の高い添加剤を加える。

【0041】触媒残渣の影響が多い場合は、それによる悪影響を防ぐ添加剤等が有効に使用される、また、他に酸化防止剤、着色防止剤、結晶核剤、消臭剤、有臭(好ましい臭い)剤、着色剤、抗菌剤等の添加剤も有効に使用される。次に本発明の多層ラップフィルムの内層を構成するエチレン-ビニールアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)を説明する。該樹脂(D)は結晶融点が120~220℃のエチレン-ビニールアルコール系共重合体を主体とする樹脂であり、通常エチレン-酢酸ビニル共重合体を鹼化して製造されるものであり、其の鹼化度は通常95%以上、好ましくは98%以上である。共重合するエチレン含量は15~65モル%、好ましくは20~50モル%、より好ましくは25~45モル%である。結晶融点は好ましくは150~220℃、より好ましくは155~205℃、特に好ましくは160~200℃である。更にこの樹脂の流れ指数としてのメルトフローレート(MFR)は、ASTM-D-1238に準じて測定された値(測定条件:温度210℃/荷重2160g)が好ましくは1~20程度のものである。

【0042】これらのエチレン-ビニールアルコール系共重合体を主体とする樹脂(D)からなる層は酸素バリアー性、耐熱性が良く、本発明の多層ラップフィルムでは、バリアー性能と耐熱性を主に担い性能向上に寄与し、耐水性は他の層と組み合わせで改良する。こら等のバリアー性は好ましくは、酸素バリアー性で表現して、これらの層が10μm厚み換算で、 $700\text{ cm}^3/0.1\text{ Mpa} \cdot \text{day} \cdot \text{m}^2$ (測定条件:23℃-65%RH)以下のものである。

【0043】更に該樹脂(D)は、混合樹脂として1~50重量%、好ましくは5~30重量%で、加工性、耐水性等を改良する為に他樹脂を混合して用いても良い。混合使用できる樹脂としては、脂肪族ポリエステル系樹脂、カプロラクトン系樹脂、ポリエチレンオキサイド系

樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、及びこれらのエステル及びカルボン酸部分の少なくとも一部をアイオノマー化したアイオノマー樹脂並びに脂肪族ポリケトンを少なくとも一部水添した樹脂等が挙げられる。

【0044】本発明のフィルムの引張弾性率の範囲は、 $15 \sim 180 \text{ kg/mm}^2$ の範囲内であることが必要である。上記下限は、フィルムの（刃切れ性の良い）カット性、フィルムの腰硬さ、フィルムの伸張性（引っ張り、カットした後、包装するまでの張り、防皺等の）、取り扱い性、等から制限され、同上限はフィルムの破断伸びを適当値に制御する効果にも関係して、包装時のフィット性、（刃切れの良い）カット性を保つ為にも制限される。好ましい範囲は、 $20 \sim 170 \text{ kg/mm}^2$ 、より好ましくは、 $25 \sim 150 \text{ kg/mm}^2$ である。

【0045】本発明での好ましい加熱収縮率の範囲は $0 \sim 45\%$ 、より好ましくは $2 \sim 40\%$ 、更に好ましくは $3 \sim 35\%$ である。その下限は、加熱時のフィット性（緩く包装しても、多少収縮し容器内容物にぴったりフィットする。容器、盛り上がった内容物、容器外壁に仮密着したフィルムの皺を消失し密着面積の拡大し、又はフィルム-フィルム面の皺で剥離しやすい所を少なくし、密着させる。）等に有効で、加熱時高温になり、水蒸気が出て剥離し、密着不足に成るのを防ぐ為に有効である。上限は、フィルム外れ、破れ、容器（プラスチックの時）、内容物の変形等の問題を起こさないために必要である。

【0046】本発明での好ましい収縮応力値の範囲は $5 \sim 400 \text{ g/mm}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 350 \text{ g/mm}^2$ 、特に好ましくは、 $10 \sim 300 \text{ g/mm}^2$ である。下限は、加熱時の収縮率と共に、容器、被包装物へのフィット性（前述、加熱収縮率の時と同じ。）、延伸による強度発揮、カット性等に問題を生じる様になり、上限は、加熱時の容器からのフィルム外れ、破れ、容器、内容物の変形等により制限される。

【0047】本発明のフィルムでの密着性の範囲は、 $5 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ の範囲内であることが必要である。 $5 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ 未満では、包装時及び保存（含冷蔵）、加熱時の容器又はフィルム面同士の密着不足によるフィルム剥がれが生じる。 $50 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ を超えると、箱及びロールからの引き出し性不良となり、又包装時にフィルム同士が密着し過ぎ、カット後のフィルム展張性（重なった部分が剥がれ難く又重なりが自然に増加してしまう等）、包装性が悪くなる等の問題が生じる。この好ましい範囲は、 $7 \sim 40 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ 、より好ましくは $8 \sim 35 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ である。

【0048】本発明のフィルムでの耐熱性の範囲は 120°C 以上、好ましくは、 130°C 以上、より好ましく

は 140°C 以上である。耐熱性が 120°C 未満では、電子レンジ等で、加熱中の包装破れ等によるフィルム収縮で内容物の飛散、乾燥しすぎ、水分不足で局部加熱になる等が生じる。その上限は特に限定しないが、他の特性と連動（例えば、加工性の悪化、引っ張り弾性率の高過ぎ、等）しているため、 220°C 程度であり、好ましくは 200°C 程度である。又、上記の範囲の理由は、電子レンジ等での、加熱初期は約 100°C の水蒸気で、フィルムが破損しなければ当面良いが、内容物と接触している部分が、（加熱終了期、特に水蒸気が少なくなった場合）内容物に、油成分と塩類の混合物が存在すると、特に高温になる場合があり、また耐熱性が悪いと穴が開き拡がったり、フィルム成分が溶け衛生上好ましくないばかりか、容器無しで包装し加熱した場合、フィルムが溶着してしまい、更に包装物を取り出し中に、真空状態に密着し、変形し内容物をバラバラにしないと、そのまま取り出し不可に成ったりする場合がある。

【0049】本発明で使用する樹脂の結晶化度の範囲は前述したとおりであり、又フィルムの結晶化度は、その組成物の条件、原反製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御出来、原料自身で測定された値より広範囲に変化させる事が出来る。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料（ペレット）より高度にする事も可能であり、場合により、非晶状にする事も可能である。本発明ではこれらを目的に合わせ、各成分でそれぞれ、各層の特性に合わせ自由に制御すればよい。

【0050】本発明のフィルムは、該樹脂組成物（C）から成る層を表層に全層に対する厚み比率で好ましくは $5 \sim 95\%$ 、より好ましくは $20 \sim 80\%$ 、且つ内層としてエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂（D）からなる層を、少なくとも一層、全層に対する合計厚み比率で好ましくは $95 \sim 5\%$ 、より好ましくは $80 \sim 20\%$ 、更に好ましくは $60 \sim 20\%$ 有するものである。樹脂組成物（C）から成る層は、追加して中間層としても使用することができるが、その場合でも樹脂組成物（C）から成る層の表層および中間層を含めた合計の厚みは、好ましくは全層に対する合計厚み比率 $5 \sim 95\%$ であり、より好ましくは $20 \sim 80\%$ である。

【0051】また、本発明のラップフィルムには、本発明の多層フィルムを回収した樹脂組成物を少なくとも 50 重量%以上含有する回収組成物を利用した回収層（R）を加えることができる。好ましくは回収層（R）を少なくとも1層、全層合計厚みの $5 \sim 40\%$ の範囲内の厚みで自由に加えることができる。該回収層は、本発明のラップフィルムの透明性、光沢等を阻害しない限り、表層に配置して利用することも可能である。

【0052】本発明のラップフィルムの層構成の好ましい形態は、樹脂組成物（C）からなる層をC、樹脂（D）からなる層をD、これらの回収層をRと略して表すると、C/D/R、C/D/C、C1/C2/D/C

2/C1、C/R/D/R/C、C/D/R/D/C、C/D/C/D/C、C/R/D/C/D/R/C等であり、より好ましくは、C/D/C、C1/C2/D/C2/C1、C/R/D/R/C、C/D/R/D/C等である。また、これらに他種樹脂層を本発明の目的を損なわない限り加えることができる。

【0053】これらの製法は、樹脂組成物(C)及び樹脂(D)を、別々に押出機で可塑化し、多層ダイにより押出し後、好ましくは少なくとも1軸に、より好ましくは2軸に延伸し、フィルム化され、適度にヒートセットされ、寸法安定性を付与し、必要により最終的に原料由来の結晶特性からくる範囲前後で、自由に結晶化度を制御して耐熱性を付与せしめ、本発明の密着性多層耐熱ラップフィルムとなる。より詳細なフィルム製法には、例えば、フラット法では、多層Tダイから押出し、キャストロールで高ドロ（引き落とし）比で引き落とし、急冷後、熱処理して耐熱性を付与したものや、好ましくは急冷後、ロール延伸機やテンターで延伸する方法や、サーキュラー法で多層環状ダイから多層状に、押出し、高倍率にインフレーションさせ急冷させた後熱処理したり、好ましくは、水冷リング等により、所定の温度に急冷後、次の行程で、所定の温度に加熱し、エアーを吹き込んでチューブラー延伸後、急冷し、次にヒートセットする方法等があるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み・偏肉分散等を制御しやすい、製品化収率が良い等の理由で、後者の方法が好ましい場合が多い。

【0054】本発明の多層密着性耐熱ラップフィルムに適する、100℃における、好ましい範囲の、加熱収縮率(X)と加熱収縮応力(Y)関係は、下記、式(1)～式(3)の関係式(上述単位は略す。)を満たすものである。

$$\text{式(1)} \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$\text{式(2)} \quad 0 \leq X \leq 45$$

$$\text{式(3)} \quad 0 \leq Y \leq 500$$

また、より好ましい範囲は、以下の式(4)、式(5)、式(6)に囲まれる範囲である(単位は略す)。

$$\text{式(4)} \quad Y \leq (1400 - 20X) / 3$$

$$\text{式(5)} \quad 2 \leq X \leq 40$$

$$\text{式(6)} \quad 5 \leq Y \leq 400$$

以下説明時には、単位は単にそれぞれ(%, g)と略する。

【0055】加熱収縮率(X)が45%を超えるか、加熱収縮応力(Y)が500gを超えると、(例えば電子レンジ庫内での)加熱時に皿にかぶせたラップフィルムが収縮して容器から外れたり、破れたり、容器又は被包装体(食品)が変形したりするので好ましくない。ここでいう加熱収縮率の好ましい範囲は、2～40%の範囲内であり、このより好ましい範囲は3～35%の範囲で

有る。また、加熱収縮応力の好ましい範囲は、5～400gの範囲内であり、より好ましい範囲は5～350gで有る。

【0056】尚上記温度で表す理由は、主に電子レンジ等で、耐熱容器に、水分を含む被加熱物を入れ、調理又は単に加熱処理する場合、当初は約100℃の水蒸気に大部分が晒されて、膨らみ、加熱される為である。本発明における好ましい種々の包装適性は上記の特性及びその範囲で主に表されるがその他の官能的な包装特性も実用上重要であり、前述及び後述の実施例で好ましい範囲としてそれぞれ記す事とする。

【0057】本発明の密着性耐熱ラップフィルムの厚みは、家庭用ラップフィルムとしての扱いやすさや、原料コスト、環境対策からの面でも出来るだけ薄肉の、5～15μmであることが好ましく、より好ましくは、この値は6～13μmであり、更に好ましくは7～11μmで有る。また、本発明の多層密着性ラップフィルムは、該樹脂組成物(C)からなる表層および該樹脂(D)からなる内層と、必要に応じて追加することのできる該樹脂組成物(C)からなる中間層、並びに回収層(R)の他に、更にその他の層を設けることができる。

【0058】本発明の多層密着性ラップフィルムは、該樹脂組成物(C)からなる層、該樹脂(D)からなる層および回収層(R)の合計厚み比率は好ましくは90～50%、更に好ましくは80～60%であり、更にその他層として、全体厚みの好ましくは10～50%、更に好ましくは20～40%である。該その他の樹脂層としては、前述以外の他の脂肪族ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂(PO)、ポリエチレンテレフタレート系(含変成)樹脂、ポリブチレンテレフタレート系(含変成)樹脂をはじめとする芳香族系成分を一部含むポリエステル系樹脂(PEST)、エチレン-ビニルアルコール系共重合体樹脂(EVOH)、αオレフィン-酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、αオレフィン(エチレン、他)-スチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、エチレン-環状炭化水素系化合物共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリアミド系樹脂、カプロラクトン系樹脂等から少なくとも一種選択される樹脂からなる層である。該その他の層は一層であっても、多層構造をとってもよく、更に任意の層を電子線等の高エネルギー線等の公知な方法で照射処理し、架橋せしめて耐熱性を持たせても良い。

【0059】尚、本発明の中で示される諸特性の測定法等に付いては以下の通りである。

(1) 引張弾性率は、ASTM-D882に準拠して測定される。フィルムの押し出し時の流れ方向に対して、縦、横方向における2%伸張時の応力値を100%に換算し、更に厚み換算した値の平均値で表し、サンプル数

それぞれ $n=5$ での平均値の弾性率 (kg/mm^2 単位) で表す。(以下各項目にて、単位の表示は一部略す)。

(2) 加熱収縮率は、 100mm 角(場合により、 50mm 角)のフィルム試料を、接着しないようにタルクの粉をまぶし、 100°C の温度に設定したエアーオープン式恒温槽に水平に入れ自由に収縮する状態で 10 分間処理した後、フィルムの収縮量を求め、元の寸法で割った値の百分比で表し、同様に縦、横方向の平均値(%単位)で表す。サンプル数それぞれ $n=5$ での平均値である。

(3) 加熱収縮応力値は、フィルムを幅 10mm の短冊状にサンプリングし、それをストレインゲージ付きのチャックにチャック間隔 50mm にセットし、それを 100°C の温度に加熱したシリコンオイル中に浸漬し、発生した応力を検出する事により得た。浸漬後 20 秒以内における最大値で、同様に縦、横の同値の平均値を厚み換算した値 (g/mm^2 単位) で表す。サンプル数それぞれ $n=5$ での平均値。

【0060】(4) 密着性(同仕事量)は、 23°C 、関係湿度(RH) 65% の恒温室で、端部断面積が 25cm^2 の、二つの円柱の両端(底)面にしわの入らないように該フィルムを緊張させて固定し、その該フィルム面の相互が重なり合うように2本の円柱のフィルムを張った底面をあわせ、荷重 500g で 1 分間圧着した後、引張試験機で該フィルム面を互いに垂直な方向に 100mm /分のスピードで、引き剥がしたときの仕事量 ($\text{g}\cdot\text{cm}/25\text{cm}^2$ 、以後単位の一部は略す。) で表す。サンプル数それぞれ $n=5$ での平均値。

(5) 耐熱性は、 100mm 角のフレームに緊張状態で張ったフィルムの中央部に温度調節可能な、半径 40mm の梨地状の温度制御可能な熱版に空気を抱いて膨らまない用にして、軽く 1 分間接触させ、フィルム面上に少なくとも合計面積で 10mm^2 の穿孔が発生する温度を 5°C ピッチで測定して行き、その一歩手前の温度で表す(サンプル繰り返し数、 $n=5$ の平均)。

(6) バリヤー性は、酸素バリヤー性で代用して表し、ASTM-D-3985の方法に準じて測定、単位は、 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot 0.1\text{MPa}$ (測定環境: $23^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$)

(7) 結晶化度は、原料樹脂では、結晶化に最適温度で充分アニール処理し、平衡状態としたものを広角X線回折法により求めた結晶化度を固定した標準試料の融解エネルギーとの相関を求めて置き、簡易的には、DSC法(JISK7122に準拠)にて検量線を求めておき、目的サンプルを測定する。但し、製品のフィルムを測定する場合は、フィルムをそのまま、又は、はっきりしない場合は、単層相当で実験換算し、又はそこに含まれる該樹脂(A)成分の結晶融点が 110°C 以上の結晶成分を、それぞれ原料成分由来の結晶成分で測定換算(他樹

脂混合、多層状とも)し、その合計で表すものとする、但し、好ましくは、該樹脂(A)よりなる層のみで表現するものとする。

【0061】また、フィルムの結晶化度は、その組成物条件、原反の製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御され、原料自身で測定された値より広範囲に変化させる事が出来る、その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料より高くする事も可能な事は、当業者間で公知である。

(8) 液状添加剤の粘度は、B型粘度計で、例えば東機産業(株)製のもので、低粘度領域(1000 センチポイズ以下)の値は、B-L型のNo2ローターを用い 30rpm の回転数で測定し、高粘度領域(1000 センチポイズ以上)では、No4のローターを使い測定したもので表す。

【0062】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例にて更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。ここに使用する、脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は以下のものである。A-1とは、L-乳酸からなるラクチド(環状2量体)を $80\text{mol}\%$ に、D-乳酸とL-乳酸からなるラセミ体のラクチド(環状2量体)を $20\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点が 165°C 、結晶化度 30%)で末端のカルボン酸をエチルエステル化処理したものである。

【0063】A-2は、グリコール酸からなるグリコライド(環状2量体)を $75\text{mol}\%$ に、L-乳酸からなるラクチド(環状2量体)を $25\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点が 145°C 、結晶化度 17%)で上記同様の末端処理をしたものもある。A-3は、3-ヒドロキシ酪酸 $85\text{mol}\%$ に3-ヒドロキシ吉草酸を $15\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点 121°C 、結晶化度 15%)である。A-4は、L-乳酸 $89\text{mol}\%$ にD-乳酸を $11\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点が 126°C 、結晶化度 11%)である。

【0064】A-5は、2-ヒドロキシイソ酪酸 $84\text{mol}\%$ にL-乳酸 $16\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点 121°C で、結晶化度 16%)である。A-6は、グリコール酸 $85\text{mol}\%$ にL-乳酸を $15\text{mol}\%$ 共重合した樹脂(結晶融点 186°C 、結晶化度 40%)である。A-7は、L-乳酸 $96\text{mol}\%$ に、D-乳酸を $4\text{mol}\%$ 共重合した樹脂と、D-乳酸 $96\text{mol}\%$ に、L-乳酸を $4\text{mol}\%$ 共重合した樹脂とを $1/1$ の比で混合配合した共晶性組成物(共晶由来の結晶融点 222°C 、共晶由来の結晶化度 40%)である。

【0065】ここに使用する液状添加剤(B)は、前述好ましい範囲内(粘度、沸点 170°C 以上)のもので以後粘度の単位、センチポイズを略し、その測定温度 $50^\circ\text{C}/100^\circ\text{C}$ の順に記す。B-1とはテトラグリセリンモノラウレート($1700/150$)、B-2はジグリ

セリンモノラウレート（200/25）、B-3はポリオキシエチレンアルキルエーテル（18/2）、B-4はエポシキ化大豆油（110/16）、B-5はミネラルオイル（13/3）、B-6はポリオキシエチレンソルビタンラウレート（210/34）、B-7はグリセリンジアセチルモノラウレート（150/10）、B-8はアセチルトリブチルシトレート（11/2）である。

【0066】又ここに使用する樹脂組成物（C）は以下のものである。C-1とは、A-1のポリL-乳酸系樹脂を80重量%に、ε-カプロラクトン（結晶融点62℃、結晶化度45%）を20重量%加えたもの100重量部に、B-2を4重量部とB-8を10重量部、更にB-1を2重量部混合した組成物。C-2とは、A-2を80重量%に、A-4を20重量%加えたもの100重量部に、B-6を3重量部、B-8を15重量部混合した組成物。C-3とは、A-6を80重量%に、エチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂（D-1：エチレンを39モル%共重合した、結晶融点171℃のもの）を20重量%加えた樹脂100重量部に、B-3を6重量部、B-7を10重量部混合した組成物。C-4は、A-4が85重量%に、エチレン（一部プロピレン）-一酸化炭素共重合樹脂の水添共重合体15重量%を加えたもの100重量部に、B-7を10重量部、更にB-4を3重量部混合した組成物。C-5は、A-3が80重量%に、PEST-1として、ポリブチレンテフタレート系共重合樹脂（アルコール成分として、1,4ブタンジオール80モル%、トリエチレングリコール19モル%、ポリテトラメチレングリコール1モル%を共重合したもの：結晶融点220℃、結晶化度40%）20重量%を加えたもの100重量部に、B-6を5重量部、B-7を9重量部、混合した組成物。

【0067】エチレン-ビニールアルコール系共重合体（D）は以下のものである。D-1は、エチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂でエチレンを39モル%共重合したTgが57℃、結晶融点が171℃のもの、D-2は、エチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂でエチレンを29モル%共重合したTgが62℃、結晶融点が187℃のもの、D-3は、エチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂でエチレンを45モル%共重合したTgが54℃、結晶融点が162℃のもの、D-4は、D-2（エチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂でエチレンを29モル%共重合したTgが62℃、結晶融点が187℃のもの）75重量%に、ナイロン6-66共重合体10重量%、エチレン-メタアクリル酸-エチルメタアクリル酸エステル共重合体アイオノマー（エチレンが80モル%、メタアクリル酸が10モル%、エチルメタアクリレートが10モル%の共重合体で、融点が86℃でMgでの中和度が40%のもの）15重量%を混合した組成物。D-5は、D-1に80重

量%に、A-2を16重量%に、B-7を4重量%混合した組成物。

【0068】また、製品そのもの、その包装性、その使用時特性、その他に関する本発明での好ましい参考チェックポイントは、数値化が困難な、官能的な性能も含む以下の項目を出来るだけ満たすことである。

（1） 小巻ロールのエージング保存性（30cm幅で50m巻きの箱に入れた製品を、30℃、関係湿度65%下で、30日保存時）で、ロール端部からの添加剤しみだし、フィルムの適度な剥離性、フィルム表面のべとつき等に問題無きこと。

（2） ロールの箱からの引き出し性、フィルム端部が伸び、静電気が過剰に発生しなくて、手・箱等にステックしなく、且つフィルムが展張し易く手で掴みやすい事、引き出し抵抗性が適度で有ること。

（3） カット性、フィルムが展張したままで皺がよる事なく、適度な抵抗で、心地良く（軽い音もたて）、伸びて永久変形する事なく、正確にカット出来ること。

（4） フィルム展張性、切断後のフィルムが皺よったり、重なったりする事なく、被包装物にうまくラッピング出来ること。

【0069】（5） 密着性、容器（磁器、合成樹脂製とも）の種類にこだわる事無く、又は容器無しでも、フィルム-容器間、フィルム-被包装物間、フィルム間同士でも重なった部分が膨れあがることなく、密着する事、又それが低温保存中、加熱中でも外れてこないこと。

（6） 耐熱性、加熱中に、裂けたり、溶融して穴があいたり、フィルムが内圧に負けて伸び異常に膨れあがらないこと。

（7） 保存中及び加熱中に、味・衛生性、食品に臭い、添加剤が移ったり、フィルムの破片が混入したりしないこと。

（8） 加熱後、フィルムを簡単に除去出来るやすい事、フィルム同士が溶着して剥離出来なく成ったり、場合により内容物に、又は容器（特に合成樹脂製）に溶着し汚さない事。

（9） 保存中に被包装物から臭いがでない、また臭いを吸収しない（移り香）、被包装物の水分が飛ばない等の最低のバリアー性が有ること。

（10） 使用後の廃棄処理に問題が少ないこと。

【0070】

【実施例1～2および比較例1～3】表1に記載のごとく、表層（第1、第3層）に用いる、脂肪族ポリエステル系樹脂（A）として、実施例1、比較例1はA-1を70重量%にA-3を30重量%混合し、実施例2、比較例2は、A-2を65重量%にA-6を35重量%混合した物を選定し、各樹脂100重量部に、表層への液状添加剤（B）としてB-1/B-7を1/2の混合比の割合で、表1に記載の量添加した。次に内層（第2

層)用の樹脂として、実施例1、比較例1は上述の樹脂D-5を選定し、実施例2、比較例2は同D-4を選定し、2台のそのスクリュウ径が各々35mm径の2軸押出機で、且つその途中に混練り部を有する所に注入口を有する押出機で、添加剤の所定量(重量部)を注入し、それぞれ充分混練りし、その径が100mmφでそのスリットが1.0mmの2種3層構造を有する多層(3層)環状ダイより押し出し、各層の厚み比を、第1層/第2層/第3層の順に、35/30/35(各%)になるように設定し、チューブの内側に流動パラフィン注入しておき、外側を冷媒(水)により急冷固化し、偏肉分散用の回転式ニップロールで引き取り、押し出し幅(周)方向の位置を、逐次流れ方向に分散(ツイスト)し、折り幅140mmの均一なチューブ状原反を作成した。

【0071】ついで、これらの原反を、均一な状態で、延伸工程での、2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで、65℃の雰囲気下に通し加熱し、62℃の熱風雰囲気下の延伸ゾーンで、流れ方向出口部に設置してあるエヤー封入用ニップロールで内部に空気を圧入する

事により、連続的に膨張バブルを形成させ、冷却ゾーンの延伸終了部で20℃の冷風を吹き付け、延伸を終了させ、次に流れ方向、下流側の出口部ニップロールを閉じ、内部の空気を閉じこめ連続的に、その延伸倍率が、ほぼ縦5.1倍、横4.6倍になるように同時2軸延伸し、次に該ニップロール及びその流れ方向上流部にあるデフレータで均一に折りたたみ、次の工程で所定温度にそれぞれ制御した3ゾーンからなるヒートセットゾーンに連続的に通し、次に巻き取り機で耳を切り取り、厚み約9.5μmの2枚のフィルムに巻き取った。

【0072】実施例1、2のフィルムの延伸安定性は、比較例1、2の場合にバブルの揺れが多くて不安定であつたのに比し安定で有った。次にこれらのフィルムを、30cm幅の紙管に約50m巻いた小巻ロールに仕上げ、市販の家庭用ラップ(旭化成工業株式会社の塩化ビニリデン系樹脂製、専用の)の箱に入れ、30℃で1週間エージングし、その後に、包装テストを実施した。

【0073】

【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2
表層の樹脂種類	A-1(+A-3)		A-2(+A-6)	
内層の樹脂種類	D-5		D-4	
表層の添加剤(B) (添加剤量比)	B-1/B-7 (1/2)			
(B)添加量(重量部)	0.6	15.0	19.0	28
引張弾性率	220	80	65	14
加熱収縮率	1	6	11	48
加熱収縮応力	510	190	150	165
耐熱性	180	175	170	115
密着仕事量	0	20	24	11

注(単位は略す)

【0074】包装テストは、市販の電子レンジ加熱用磁器(又は、プラスチック)製容器にライスを盛り上げ、その上にカレーを載せ、電子レンジで加熱時間を色々変えて、サンプル繰り返し数n=5で、実施してみた。最初に、上記フィルムを収納したそれぞれの箱で、ラッピングした。その結果、箱からの引き出し性は、実施例1、2のフィルムは、市販の塩化ビニリデン系樹脂製(以後、市販PVDCと略する。)の場合と同様に適度な抵抗で正確に所定量引き出せたが、比較例1(以後、比1と表す。)のフィルムは、箱から出過ぎたり、静電気が発生してあちこちにくっついていたりして、好ましくなかった。比較例2(以後、同様に、比2と表す。)のフィルムは、明らかにべとつき過ぎで、箱の一部にくっついていたり、手にまとわりついたり、不具合であった。

【0075】次に箱についている刃物でのカット性に関しては、実施例1、2のフィルムは、市販PVDC製と同様に、心地よく切れ、刃切れ性が良かった。比1は、フィルムの弾性率が高過ぎる為、又密着性がほとんど無い為に、カット時に、フィルムが箱先の押さえの部分に固定出来難く、ロールの巻芯部がブロッキングし引っ張り出し難かったり、局部的にずれ出てきたりして、刃先

に食い込み難く、切断面が刃先から外れ斜めに裂けたりし、著しくカット性が悪かった、又包装性が悪く(静電気でフィルム同士がくっいたり、どこか勝手な所にくっいたり、とは言っても肝心な容器、及びフィルム同士への密着性が全く無く、フィルムが広がってしまい包装を固定出来なく)使いものに成らなかった。比2は、カット性は実施例に比し柔らかすぎやや物足りない感じはあつたが、べとつき、カット直後の、フィルムの展張保持性が悪く、オーバーラップ性がかえって悪かった。又実施例1、2のフィルムは、被包装物の臭いがしみ出さなかった(焼き魚を包装して官能検査で調査した)、又被包装物の乾燥も目立つほどしなかった(4日間冷蔵庫で包装物を保管した。))。

【0076】次に電子レンジでの加熱時では、比1のフィルムは、上記の様に密着しないので、水蒸気が漏れやすく、局部加熱に成りやすく、内容物が外にこぼれ安く、食品の味もまずく成ってしまった。比2は、フィルムの収縮性が高く、密着部がずれて、フィルムと容器が剥がれ易く、内容物(カレー)との接触部が、加熱時間がやや長い時は、破れ、又プラスチック(PP;ポリプロピレン)製の容器の場合は、容器に部分的に溶着し、

フィルムの剥離後に容器を汚してしまう事が見られた。実施例1, 2のこれらの不良現象はいずれも全くなり、良好に包装及び加熱でき、後で容易にフィルムを剥離除去出来、且つ調理品の味も良好であり、保存時に臭いがフィルムを通して漏れる事もなかった。本発明の好ましい範囲内の特性であった。

【0077】又ロールフィルムの前述の保存時に、実施例1, 2のものは問題が無かったが、比2のものは、端部からの添加剤の染みだし、表面の過剰のべとつき等の現象が見られた。又比較例3として表層に、L-乳酸77モル%に、D-乳酸23モル%共重合した樹脂（結晶融点96℃、結晶化度約7%）を使用した以外は、実施例1と同様にして、フィルムを得た。このものは、上記と同様な加熱包装テストで、フィルム同士、被包装物、容器等に表面が溶融し融着し剥離するときに破片が切れ残存する傾向にあった。

【0078】

【実施例3～7】表2に記載のごとく、2種3層の層構成にて、表層／内層／表層で、それぞれの層構成比が35／30／35（各%）で、表層には前述の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）、及び各表層用樹脂100重量部

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
表層の樹脂（A）	A-3	A-4	A-5	A-6
内層の樹脂（D）	D-1	D-2	D-3	D-3
表層の添加剤（B）	B-1／ B-3	B-2／ B-5	B-3／ B-7	B-4／ B-8
（B）添加量（重量部）	13	16	18	13
引張弾性率	90	115	65	140
加熱収縮率	11	5	11	12
加熱収縮応力	200	150	200	85
耐熱性	165	180	155	175
密着仕事量	22	25	33	20

（以下単位は略す）

【0080】これらのフィルムを、実施例1の場合と同様に包装テストを実施した。その結果、引き出し性、カット性、展張性、オーバーラップ性、密着性、加熱性、臭いバリアー性、乾燥、その他を順次、テストしたが、特に問題は、見られ無く、実施例1, 2の場合と同様に本発明の好ましい範囲内で有った。

【0081】

【実施例8～11】表3に記載のごとく、2種3層の層構成で、それぞれの層構成比が表層／内層／表層で35

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
表層樹脂組成物（C）	C-1	C-2	C-3	C-4
内層樹脂（A）	D-4	D-5	D-2	D-1
引張弾性率	100	120	70	90
加熱収縮率	10	17	15	19
加熱収縮応力	120	130	250	300
耐熱性	185	165	180	160
密着仕事量	25	23	20	22

（単位は略す）

【0083】これらのフィルムを、実施例1と同様に評価した。いずれも同様に大きな問題は無く良好に、包装及び加熱処理が出来、本発明の好ましい範囲内の性能であった。

【0084】

【実施例12】表層（1, 5層）用の脂肪族ポリエステ

に対し、それぞれに液状添加物（B）として、実施例3, 4, 5, 6の順に同添加剤の混合比を表すと、B-1／B-3の1／3, B-2／B-5の2／3, B-3／B-7の3／1, B-4／B-8の1／1を選定し、内層用樹脂はそれぞれ表2のごとく選定し、これ等を実施例1と同様な方法で混練りし、押出した、但し、追加した実施例7には、実施例3のフィルムの回収品を回収層として利用し、これを同実施例3の該表層と内層の間に挿入し、3種5層構成として、表層／回収層／内層／回収層／表層で、それぞれの層構成比を25／10／30／10／25（各%）とし、延伸温度、延伸倍率、熱処理等をそれぞれ調整し、同様に加工し、下記特性で、又それぞれは平均厚み8.3μmの延伸フィルムを得た。延伸性はいずれも良く、大きな問題はなかつた。又、実施例3に回収層を追加した実施例7は表2には示さないが好ましい範囲内のものであり、加工性も含め、実施例3と大差なく諸特性ともいづれも好ましい範囲内に有った。

【0079】

【表2】

／30／35（各%）にし、表層には、脂肪族ポリエステル系樹脂に、他の熱可塑性樹脂を表3のごとく加え、更にこれに該添加剤（B）を所定量混合した前述の樹脂組成物（C）を作成し、内層には実施例8, 9, 10, 11の順に、樹脂（D）をそれぞれ順にD-4, D-5, D-2, D-1を使用し、実施例1と同様に加工し、平均厚み約8.6μmのフィルムを得た。

【0082】

【表3】

ル系樹脂（A）としてA-4、中間層（2, 4層）用の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）としてA-2、内層（3層）用のエチレンービニルアルコール系共重合体（D）としてD-2、該表層用の添加剤（B）として、B-7を13重量部、B-1を3重量部、該中間層に用いる脂肪族ポリエステル系樹脂（A）であるA-2にはB-7

を4重量部、B-8を10重量部、L-乳酸より成るラクチドを3重量部添加し、表層（第1、第5）と中間（第2、4）層にそれぞれ実施例1と同様な方法で、2台の押し出し機で前述同様に混合し、内層（第3層）には別の押し出し機で、多層環状ダイより3種5層状（A-4/A-2/D-2/A-2/A-4：層構成比は30/10/20/10/30：それぞれ%）に押し出し、実施例1と同様な方法で加工し、適時熱処理をして結晶化を進め、平均厚み約9 μ mの延伸フィルムに加工した。その特性は、「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量」の順に表して、「115/2/40/185/17（それぞれ前述の単位は略す。）」であつた。各包装テストも大きな問題は無く、実施例1と同様に、臭いバリエーションもあり、本発明の好ましい範囲内であつた。

【0085】

【実施例13】表層（1、5層）用の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）としてC-5、中間層（2、4層）用の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）としてA-7、内層（3層）のエチレン-ビニルアルコール系共重合体（D）としてD-4、該表層（第1、5）に、添加剤（B）としてB-7を10重量部に、B-1を5重量部を加え、該中間層（第2、4）にはB-4を4重量部、B-8を10重量部、L-乳酸より成るラクチドを3重量部添加し、多層環状ダイより3種5層状（C-5/A-7/C-6/A-7/C-5：層構成比は15/20/30/20/15：それぞれ%）に押し出し、実施例1と同様な方法で、延伸温度を65℃にして延伸倍率をタテ5.2倍、ヨコ5.0倍にして、次の工程で熱処理を加え、平均厚み約9 μ mの延伸フィルムに加工した。その特性は、「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量」の順に表して、「85/9/190/180/18（それぞれ前述の単位は略す。）」であつた。各包装テスト、臭いバリエーションも大きな問題は無く、実施例1と同様に、本発明の好ましい範囲内であつた。

【0086】

【実施例14】表層（第1、5層）用の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）としてA-1を、中間層（第2、4層）に液状添加剤（B-7）を2重量部添加したエチレ

ン-酢酸ビニル共重合樹脂（メルティンデックス：0.8、密度：0.930g/cm³）を、内層（3）用のエチレン-ビニルアルコール系共重合体（D）としてD-3を、選定し、該表層（第1、5層）用の添加剤（B）として、B-7を6重量部に、B-8を7重量部にして押し出し、原反に電子線（エネルギー：500KV）で照射線量6メガラドの処理をした以外は、実施例（1）と同じくして、上記と同様に加工して、平均厚み約9.8 μ mの延伸フィルムとした。その特性は、上記同様の順に、「64/13/250/200/19（それぞれ前述の単位は略す。）」であつた。各包装テスト、臭いバリエーションも、上記同様に好ましい範囲内であり、大きな問題が見られ無く、本発明の好ましい範囲内のものではあつた。

【0087】

【実施例15】実施例1と同様な組成、層構成のフィルムを、多層（3層）Tダイ（面長：500mm、開口スリット：0.4mm）を利用し、市販のキャストイング設備で、ドロー比（引き落とし比）：27倍で、15 μ mのフィルムを得て、次に熱処理し、同様な小巻ロールに仕上げた。その特性は、「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量」の順に表して、「45/0/0/170/18（それぞれ前述の単位は略す。）」であつた。加工性では、Tダイのスリットがゴミ・ゲル・炭化物等で詰まりやすく、又ドロウダウンス易く厚み制御がややむずかしかった。またキャストロールに持ち込まれやすく、ロール剥離性が、やや悪かった。包装テストでは、実施例1よりカット性、密着性等が、やや劣っていたが、臭いバリエーションもあり、使用できる範囲内であつた。厚みが厚めであること、およびフィルムに延伸配向が掛かっていないこと等によるものと思われる。

【0088】

【発明の効果】本発明により環境・衛生的にも優れた樹脂組成物を、多層状組み合わせ、フィルムに加工することにより、特定の特性を付与せしめ、バリエーション、耐熱性を具備した非ハロゲン系の省資材型のフィルムとして、包装時の種々の要求特性（使い勝手等）に叶い、且つ廃棄処理も容易で、ハウスホールドラップ用フィルムとして有用な多層密着性耐熱ラップフィルムを提供出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C08L 101/00

識別記号

FI
C08L 101/00

テ-マコ-ド（参考）

Fターム(参考) 3E086 AD13 BA04 BA15 BB41 BB58
BB85
4F100 AH02A AK01A AK01B AK41A
AK41B AK46B AK54B AK56B
AK69B AK70B AL01A AL05A
AL05B BA02 GB15 JA03
JA04A JA04B JA11A JB16A
JB16B JJ03 JK02 JK06
YY00 YY00A YY00B
4J002 AE053 BA013 BB061 BB072
BB082 BB222 BE031 CD163
CF031 CF032 CF181 CF182
CF191 CF192 CH022 CJ002
CL002 EC046 EC056 EH046
FD023 FD026 GG02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-347622

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B32B 27/28
B65D 65/02
C08L 29/04
C08L 67/00
C08L101/00

(21)Application number : 2000-172976

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.06.2000

(72)Inventor : YOSHIMURA ISAO

(54) MULTILAYERED ADHESION HEAT-RESISTANT WRAP FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayered adhesion heat-resistant wrap film being a household multilayered wrap film having a layer comprising a composition (C) based on a specific aliphatic polyester resin and excellent in barrier properties, suitable for the packaging of a container (including a ceramic or plastic container) and container-free wrap packaging and especially suitable for use at the time of heating.

SOLUTION: The multilayered adhesion heat-resistant wrap film has a surface layer comprising a resin composition (C) wherein 3-25 pts.wt. of a liquid additive (B) is added to 100 pts.wt. of a resin based on an aliphatic polyester resin (A) with a crystal melting point of 110-250° C and an inner layer comprising a resin (D) based on a resin (D) based on an ethylene/vinyl alcohol copolymer with a crystal melting point of 120-220° C and is characterized in that tensile elastic modulus is at least 15-180 kg/mm², heat resistance is 120° C or higher and adhesion (work load) is 5-50 g.cm/25 cm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office